

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

0

CLIPPEDIMAGE= JP411012740A  
PAT-NO: JP411012740A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11012740 A  
TITLE: VAPORIZATION DEVICE OF LIQUID RAW MATERIAL, AND  
CLEANING METHOD OF CVD  
DEVICE PROVIDED THEREWITH

PUBN-DATE: January 19, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MIYAKE, KOJI

KUWABARA, SO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NISSIN ELECTRIC CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP09183184

APPL-DATE: June 23, 1997

INT-CL\_(IPC): C23C016/44; C23C016/50 ; H01L021/205 ;  
H01L021/31 ; H05H001/46

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a vaporization device capable of effectively removing the residue fixed in a vaporization vessel in a short time.

SOLUTION: A vaporization device 8a is provided with a metallic vaporization vessel 10 in which the liquid raw material 4 is introduced, a heater 12 to vaporize the liquid introduced therein by heating the vessel 10, and a metallic nozzle 14 (an electrode means) provided in the vaporization vessel 10 in an electrically insulated manner. In addition, the vaporization vessel 10 is provided with a cleaning solution feed device 50 to feed the cleaning solution 54 to dissolve the residue generated in the vessel 10, and a plasma generation power source 72a to generate the plasma 76 using the

cleaning solution 54  
vaporized in the vaporization vessel 10 by supplying the  
high frequency power  
between the nozzle 14 and the vaporization vessel 10.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-12740

(43)公開日 平成11年(1999)1月19日

(51)Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

F I

C 2 3 C 16/44

C 2 3 C 16/44

J

16/50

16/50

H 0 1 L 21/205

H 0 1 L 21/205

21/31

21/31

C

H 0 5 H 1/46

H 0 5 H 1/46

A

審査請求 未請求 請求項の数8 F D (全 10 頁)

(21)出願番号

特願平9-183184

(22)出願日

平成9年(1997)6月23日

(71)出願人 000003942

日新電機株式会社

京都府京都市右京区梅津高畝町47番地

(72)発明者 三宅 浩二

京都府京都市右京区梅津高畝町47番地 日

新電機株式会社内

(72)発明者 桑原 創

京都府京都市右京区梅津高畝町47番地 日

新電機株式会社内

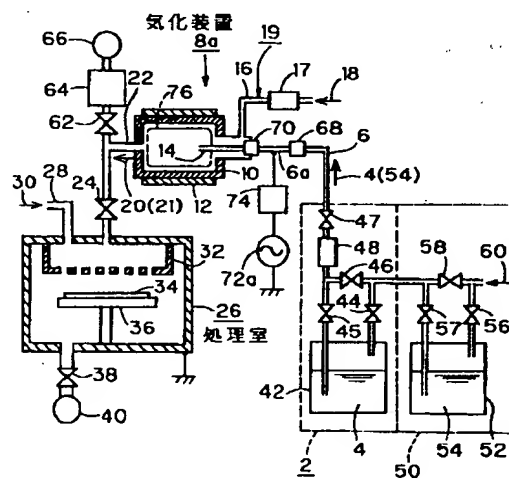
(74)代理人 弁理士 山本 恵二

(54)【発明の名称】 液体原料の気化装置およびそれを備えるCVD装置のクリーニング方法

(57)【要約】

【課題】 気化容器内に固着した残渣を短時間で効果的に除去することができる気化装置を提供する。

【解決手段】 この気化装置8aは、液体原料4が導入される金属製の気化容器10と、当該容器10を加熱して内部に導入された液体を気化する加熱器12と、気化容器10内にそれとは電気的に絶縁して設けられた金属製のノズル14(電極手段)とを備えている。更に、気化容器10内に当該容器10内に生じる残渣を溶かすクリーニング液54を供給するクリーニング液供給装置50と、ノズル14と気化容器10間に高周波電力を供給して気化容器10内で、気化したクリーニング液54を用いてプラズマ76を生成するプラズマ生成電源72aとを備えている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 液体原料が導入される導電材料製の気化容器と、この気化容器を加熱して内部に導入された液体を気化する加熱器と、前記気化容器内に当該容器内に生じる残渣を溶かすクリーニング液を供給するクリーニング液供給手段と、前記気化容器内に当該容器とは電氣的に絶縁して設けられた導電材料製の電極手段と、この電極手段と気化容器との間に高周波電力またはパルス電圧を供給して気化容器内で、気化した前記クリーニング液を用いてプラズマを生成するプラズマ生成電源とを備えることを特徴とする液体原料の気化装置。

【請求項2】 液体原料が導入される導電材料製の気化容器と、この気化容器を加熱して内部に導入された液体を気化する加熱器と、前記気化容器内に窒素ガスおよび希ガスの少なくとも一種から成る不活性ガスを供給するガス供給手段と、前記気化容器内に当該容器とは電氣的に絶縁して設けられた導電材料製の電極手段と、この電極手段と気化容器との間に高周波電力またはパルス電圧を供給して気化容器内で、前記不活性ガスを用いてプラズマを生成するプラズマ生成電源とを備えることを特徴とする液体原料の気化装置。

【請求項3】 液体原料が導入される導電材料製の気化容器と、この気化容器を加熱して内部に導入された液体を気化する加熱器と、前記気化容器内に当該容器内に生じる残渣を溶かすクリーニング液を供給するクリーニング液供給手段と、前記気化容器内に窒素ガスおよび希ガスの少なくとも一種から成る不活性ガスを供給するガス供給手段と、前記気化容器内に当該容器とは電氣的に絶縁して設けられた導電材料製の電極手段と、この電極手段と気化容器との間に高周波電力またはパルス電圧を供給して気化容器内で、気化した前記クリーニング液および前記不活性ガスを用いてプラズマを生成するプラズマ生成電源とを備えることを特徴とする液体原料の気化装置。

【請求項4】 前記クリーニング液供給手段が、前記気化容器内に前記クリーニング液を気化した状態で供給するものである請求項1、2または3記載の液体原料の気化装置。

【請求項5】 前記気化容器および前記電極手段の内の一方に負の直流バイアス電圧を印加する直流バイアス電源を更に備える請求項1、2、3または4記載の液体原料の気化装置。

【請求項6】 前記気化容器内に、前記プラズマ生成電源によって作られる電界と直交する磁界を形成する磁界形成手段を更に備える請求項1、2、3、4または5記載の液体原料の気化装置。

【請求項7】 請求項1、2、3、4、5または6記載の液体原料の気化装置と、当該気化装置で気化した原料を用いてCVD法によって基板上に薄膜を形成する処理室とを備えるCVD装置において、処理室内を真空排気

しながら、前記気化容器内の残渣をプラズマを用いて除去した後の排ガスを処理室内に導入し、かつ当該排ガスをを用いて処理室内でプラズマを生成することによって、前記気化容器内の残渣の除去と同時に、処理室内の残渣の除去を行うことを特徴とするCVD装置のクリーニング方法。

【請求項8】 前記処理室内で前記排ガスをを用いてプラズマを生成する際に、当該処理室内に更に、処理室内に生じる残渣を溶かすクリーニング液の気化したものおよび不活性ガスの少なくとも一方を導入する請求項7記載のCVD装置のクリーニング方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、例えば、CVD（化学気相成長）装置、MOCVD（有機金属化合物を用いるCVD）装置等に用いられるものであって、加熱によって液体原料を気化する気化装置およびそれを備えるCVD装置のクリーニング方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、常温で液体の液体原料を気化状態で送出する方式としては、特開昭60-211072号公報にも記載されているような、いわゆるバブラーまたはバブリング装置と呼ばれるものが一般的であり、半導体製造プロセス等においても、TEOS（テトラエトキシシオルソシラン）成膜、超電導薄膜成膜等の多くの成膜装置で採用されている。

【0003】一方、近年、次世代のDRAM（ダイナミックランダムアクセスメモリ）装置作製上の重要技術として、例えばBST（BaSrTiO<sub>3</sub>、即ちチタン酸バリウムストロンチウム）膜、SrTiO<sub>3</sub>（チタン酸ストロンチウム）膜等の高誘電体薄膜が注目を集め始めている。

【0004】このような高誘電体薄膜をCVD装置によって成膜する場合、一般的にはBa（DPM）<sub>2</sub>、Sr（DPM）<sub>2</sub>、Pb（DPM）<sub>2</sub>等の有機金属原料を用いるが（DPMは、ジピバロイルメタン）、これらはいずれも常温で固体であり、バブリング装置で気化送出するためには、200℃程度以上の高温に維持して液体状態に保たなければならないが、この高温状態では原料がすぐに分解・劣化してしまうことが知られている。

【0005】また、比較的低温で液体状態にするために、THF（テトラヒドロフラン）等のアダクト（溶剤の一種）に上記有機金属原料（固体原料）を溶解する方式が開発されているけれども、これもバブリング装置で気化送出した場合は、バブリング装置から処理室までの配管を200℃程度以上に保たなければ気化したものが凝縮・液化してしまうために高温に維持する必要があるが、この場合、配管内で高温のために分解して、THF等のアダクトのみが気化し、Sr（DPM）<sub>2</sub>等の所望の原料が配管等の内部に凝縮・固着するという課題があ

る。

【0006】これを解決するために、上記のような所望の固体原料を溶剤に溶かして成る液体原料を液体のまま送出し、これを処理室直前の気化装置内で加熱によって気化して送出し、これを直ちに処理室へ供給する方法が近年研究され始めている。

【0007】そのような気化装置を備えたCVD装置が特開平7-268634号公報に記載されている。図10は、これに記載されているCVD装置の一例を簡略化して示すものである。

【0008】液体原料供給装置2から、THF等の溶剤にSr(DPM)<sub>2</sub>等の所望の固体原料を溶解した液体原料4が、規定量ずつ、液体原料配管6を経由して気化装置8に供給される。

【0009】気化装置8は、気化容器10にガス導入管16を接続し、このガス導入管16と同軸状にノズル14を気化容器10内に挿入し、かつ気化容器10の周りに加熱器12を設けた構造をしている。ノズル14は上記液体原料配管6に接続されている。ガス導入管16には窒素ガス等から成る不活性ガス18が供給される。

【0010】気化装置8に供給された液体原料4は、ノズル14の先端部で、周囲に流れる高速の不活性ガス18によって大まかに微粒化され、250℃程度以上に加熱された気化容器10の内壁の広い範囲に分散衝突して瞬時に気化される。気化した原料20は、圧力差により、気化原料配管22および弁24を通り処理室26に供給される。

【0011】処理室26には、上記気化した原料20の他に、例えばSrTiO<sub>3</sub>薄膜形成の場合は、図示しないバブリング装置等によって気化したTTIP {Ti(O-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>} および酸素が供給され、これらが混合され、加熱された基板(図示省略)の表面に接触してCVD反応によって、SrTiO<sub>3</sub>等の薄膜が形成される。薄膜形成に使われなかった混合ガスは、外部に排出される。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】上記のようなSr(DPM)<sub>2</sub>、Ba(DPM)<sub>2</sub>等の原料は、微量な不純物であるH<sub>2</sub>O、CO、CO<sub>2</sub>等と容易に結合して析出したり、高温下では経時変化によって徐々に分解・析出するため、これらの残渣が気化容器10内に蓄積して、種々の問題を惹き起こす。例えば、残渣が気化容器10の内壁に固着して、液体原料4の気化効率が低下したり、固着の仕方が不均一になって気化が不安定になったりする。また、固着した残渣が剥がれると、下流側の弁や配管等を詰まらせる恐れがある。また、成膜中の基板表面にパーティクル(ごみ)として付着する恐れもある。

【0013】これを防止するため、従来は、残渣を溶かすクリーニング液(例えば硝酸)で定期的に気化容器10内をクリーニングしていたが、固着した残渣はクリー

ニング液を流す程度では容易に除去することができないため、クリーニングに長時間を要すると共に、除去が不十分のために運転再開後の短時間で上記問題を惹き起こすという課題がある。

【0014】そこでこの発明は、気化容器内に固着した残渣を短時間で効果的に除去することができる気化装置を提供することを一つの目的とする。更にこの発明は、処理室内に蓄積する残渣をも短時間で効果的に除去することができるクリーニング方法を提供することを他の目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】この発明に係る気化装置の一つは、液体原料が導入される導電材料製の気化容器と、この気化容器を加熱して内部に導入された液体を気化する加熱器と、前記気化容器内に当該容器内に生じる残渣を溶かすクリーニング液を供給するクリーニング液供給手段と、前記気化容器内に当該容器とは電気的に絶縁して設けられた導電材料製の電極手段と、この電極手段と気化容器との間に高周波電力またはパルス電圧を供給して気化容器内で、気化した前記クリーニング液を用いてプラズマを生成するプラズマ生成電源とを備えることを特徴としている(請求項1)。

【0016】この気化装置によれば、気化容器内にクリーニング液をクリーニング液供給手段から供給し、当該クリーニング液を気化容器内で加熱器によって加熱して気化することができる。その状態で、電極手段と気化容器間にプラズマ生成電源から高周波電力またはパルス電圧を供給して、気化容器内に、気化したクリーニング液を用いてプラズマを生成することができる。このプラズマ生成によって、クリーニング液の成分が解離または電離してその活性種が生成され、この活性種によるエッチング作用およびスパッタ作用によって、気化容器内に固着した残渣を短時間で効果的に除去することができる。

【0017】前記クリーニング液供給手段の代わりに、気化容器内に窒素ガスおよび希ガスの少なくとも一種から成る不活性ガスを供給するガス供給手段を設けても良い(請求項2)。その場合は、この不活性ガスを用いたプラズマ中のイオンによるスパッタ作用によって、気化容器内に固着した残渣を短時間で効果的に除去することができる。

【0018】前記クリーニング液供給手段と前記ガス供給手段の両方を設けても良い(請求項3)。その場合は、上記クリーニング液の活性種によるエッチング作用およびスパッタ作用、更には上記不活性ガスのイオンによるスパッタ作用の相乗効果によって、気化容器内に固着した残渣をより短時間でより効果的に除去することができる。

【0019】この発明に係るクリーニング方法は、処理室内を真空排気しながら、前記気化容器内の残渣をプラズマを用いて除去した後の排ガスを処理室内に導入し、

10

20

30

40

50

かつ当該排ガスを用いて処理室内でプラズマを生成することによって、前記気化容器内の残渣の除去と同時に、処理室内の残渣の除去を行うことを特徴としている（請求項7）。

【0020】このクリーニング方法によれば、気化容器内に固着した残渣の除去と同時に、処理室内に固着した残渣をプラズマを用いて短時間で効果的に除去することができる。従って、CVD装置のクリーニング時間を大幅に短縮することが可能になる。

【0021】

【発明の実施の形態】図1は、この発明に係る気化装置を備えるCVD装置の一例を示す図である。図2は、図1中の気化装置周りの一例を示す図である。図10の従来例と同一または相当する部分には同一符号を付し、以下においては当該従来例との相違点を主に説明する。

【0022】この実施の形態においては、従来例の気化装置8に代わる気化装置8aを備えている。

【0023】気化装置8aは、前述した液体原料供給装置2から前述した液体原料配管6およびノズル14を介して前述した液体原料4が導入される導電材料製の、具体的には金属製の気化容器10と、この気化容器10の周りに設けられていて気化容器10を加熱してその内部に導入された液体原料4や後述するクリーニング液54を気化する加熱器12とを備えている。加熱器12は例えば電熱ヒータである。この気化容器10には、気化した原料20を処理室26へ供給する前述した気化原料配管22が接続されている。

【0024】気化装置8aは、更に、気化容器10内に当該容器10内に生じる残渣を溶かすクリーニング液54を供給するクリーニング液供給装置50と、気化容器10内に窒素ガスおよび希ガス（即ちHe、Ne、Ar、Kr、Xe、Rn。以下同じ）の少なくとも一種から成る不活性ガス18を供給するガス供給手段19とを備えている。

【0025】ガス供給手段19は、この例では、前記ノズル14の周囲に不活性ガス18を高速で流す前述したガス導入管16および流量調節器17を有している。

【0026】クリーニング液供給装置50は、この例では、クリーニング液54を収納するクリーニング液容器52と、弁56～58と、それらをつなぐ配管とを有している。クリーニング液容器52には、クリーニング液54を圧送するための不活性ガス60が供給される。この不活性ガス60は、窒素ガスおよび希ガスの少なくとも一種から成る。このクリーニング液供給装置50からのクリーニング液54は、この例では液体原料供給装置2を経由して、かつ液体原料配管6およびノズル14を利用（兼用）して気化容器10内に供給される。クリーニング液54は、例えばHNO<sub>3</sub>（硝酸）、HNO<sub>2</sub>（亜硝酸）、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>（過酸化水素）、HCl（塩化水素）、HF（フッ化水素）等である。

【0027】液体原料供給装置2は、この例では、液体原料4を収納する液体原料容器42と、弁44～47と、流量調節器48と、それらをつなぐ配管とを有しており、弁44および46のラインにはクリーニング液供給装置50側から上記不活性ガス60が供給される。

【0028】気化容器10内には、前記ノズル14が、中空の絶縁物70を通して挿入されており、この絶縁物70によって、気化容器10とノズル14間を電氣的に絶縁している。ノズル14は導電材料製、具体的には金属製であり、このノズル14がこの例では電極手段を構成している。

【0029】液体原料配管6は、気化容器10の近くで、中空の絶縁物68によって電氣的に絶縁されている。ノズル14につながる液体原料配管6aとアース間には、整合回路74を介して、プラズマ生成電源72aが接続されている。プラズマ生成電源72aは、この例では、例えば13.56MHzの高周波電力を出力する高周波電源である。気化容器10は、この例では、前述した気化原料配管22および弁24を経由して処理室26に電氣的に接続されており、処理室26は接地されている。従って、プラズマ生成電源72aから、電極手段としてのノズル14と気化容器10間を高周波電力を供給することができる。

【0030】なお、上記絶縁物70とそれに接する気化容器10や液体原料配管6aとの間には通常はシール用のパッキンが設けられるが、ここではその図示を省略している。絶縁物68および後述する絶縁物78、80についても同様である。

【0031】図1を参照して、気化原料配管22には、弁62を介して、気化容器10内を排気する排気装置66と、気化容器10からの排ガス21中の所定の成分を捕獲・吸着するトラップ器64とが接続されている。但し、このトラップ器64を設けるか否かは、この発明の本質に影響するものではなく、任意である。図8の例の場合も同様である。

【0032】処理室26内には、成膜しようとする基板34を保持するホルダ（サセプタとも呼ばれる）36と、多数の小孔を有して導入されるガスを拡散させるガス拡散板32とが設けられている。ホルダ36およびその上の基板34は、図示しない加熱手段によって加熱される。処理室26には、その中を真空排気する真空排気装置40が弁38を介して接続されている。処理室26内には、上記気化した原料20の他に、図示しない流量調節器を通して、気化した原料20と反応させるガス30が導入される。このガス30は、例えばSrTiO<sub>3</sub>薄膜を形成する場合は、前述したように、TTIPと酸化ガス（O<sub>2</sub>等）との混合ガスである。

【0033】上記気化装置8aを含む図1のCVD装置の動作を説明すると、成膜時は、弁58、44、45、47および24を開、弁56、57、46および62を

閉にして、液体原料供給装置2から不活性ガス60で液体原料4を圧送し、流量調節器48でその流量を制御しながら、液体原料4を気化容器10内にノズル14を通して供給する。

【0034】これと同時に、ガス導入管16に不活性ガス18を供給する。かつ、加熱器12によって、気化容器10を液体原料4の気化温度以上に加熱する。例えば液体原料4に含まれるものが前述したSr(DPM)<sub>2</sub>やBa(DPM)<sub>2</sub>の場合は、約250℃以上に加熱する。

【0035】これによって、液体原料4は、ノズル14から大まかに微粒化されて噴き出し、気化容器10の内壁の広い範囲に分散衝突して瞬時に気化される。気化した原料20は、圧力差によって、気化原料配管22および弁24を経由して処理室26に導入される。それ以降は、図10に示した従来例の場合と同様であり、この気化した原料20とガス30とが処理室26内で混合され、この混合ガスはガス拡散板32で均一流速に分散され、真空排気装置40によって真空排気された処理室26内に拡散され、加熱された基板34の表面に接触して

CVD反応によって、SrTiO<sub>3</sub>等の薄膜が基板34上に形成される。膜形成に使われなかった混合ガスは、真空排気装置40を介して外部に排出される。

【0036】気化装置8aの気化容器10内に残渣が蓄積し、クリーニングする必要が生じた場合は、弁24、44、45および58を閉とし、弁62、47、46、56および57を開として、クリーニング液供給装置50から不活性ガス60でクリーニング液54を圧送し、流量調節器48でその流量を制御しながら、当該クリーニング液54を気化容器10内に液体原料配管6および

ノズル14を通して供給する。これと同時に、加熱器12によって、気化容器10をクリーニング液54の気化温度以上に加熱する。これによって、気化したクリーニング液54が気化容器10内に所定の圧力で存在することになる。

【0037】その状態で、ノズル14と気化容器10との間に、プラズマ生成電源72aから高周波電力を供給することによって、ノズル14と気化容器10の内壁との間で高周波放電が生じて、気化容器10内に、気化したクリーニング液54を成分とするプラズマ76が生成

される。

【0038】このプラズマ76の生成によって、クリーニング液54の成分が解離または電離してその活性種が生成され、この活性種によるエッチング作用によって、更には当該活性種によるスパッタ作用によって、気化容器10内に固着した、より具体的には気化容器10の内壁およびノズル14に固着した残渣を短時間で効果的に除去することができる。これによって、気化装置8aの長時間の安定した運転が可能になる。

【0039】気化容器10内の上記のようなクリーニン

グ後の排ガス21は、気化原料配管22および弁62を通り、かつこの例ではクリーニング液成分および残渣成分をトラップ器64で吸着除去して無害化した後、排気装置66によって外部に排出される。

【0040】気化容器10内のクリーニング時に、気化容器10内へガス供給手段19から前述した不活性ガス18を導入しても良い。そのようにすれば、クリーニング液54の気化だけでは気化容器10内でプラズマ生成に好ましいガス圧(例えば10<sup>-1</sup>Torr~10Torr程度)を得にくい場合に、不活性ガス18によって当該好ましいガス圧を容易に実現することができる。しかも、不活性ガス18が気化容器10内でプラズマ化され、この不活性ガスプラズマ中のイオンによるスパッタ作用と、上記クリーニング液成分の活性種によるエッチング作用およびスパッタ作用の相乗効果によって、気化容器10内に固着した残渣をより短時間でより効果的に除去することができる。この場合の不活性ガス18には、Ar、Xe等の希ガスを用いる方がスパッタ率がより高くなるので好ましい。

【0041】また、気化容器10内にクリーニング液54を導入せずに、ガス供給手段19から不活性ガス18だけを導入して、この不活性ガス18を用いてプラズマ76を生成しても良く、この場合は、不活性ガスプラズマ中のイオンによるスパッタ作用によって、気化容器10内に固着した残渣を短時間で効果的に除去することができる。

【0042】上記クリーニング液供給装置50の代わりに、例えば図3に示すように、クリーニング液54を気化した状態で供給するクリーニング液供給装置50aを用いても良い。このクリーニング液供給装置50aは、いわゆるバブラーまたはバブリング装置と呼ばれるものであり、不活性ガス60を弁56を介してクリーニング液54内に吹き込んでクリーニング液54内に気泡を生じさせ、それによってクリーニング液54の気化を促進してクリーニング液54を気化した状態で送出するものである。気化時は、弁56、57、46および47を開とし、弁58、44および45を閉として、気化した状態のクリーニング液54を液体原料配管6を経由して気化容器10へ供給する。

【0043】このようなクリーニング液供給装置50aを用いれば、気化した状態のクリーニング液54を気化容器10へ供給することができるので、クリーニング時に気化容器10を加熱器12で加熱しなくて済む。しかも、液体のクリーニング液54を気化容器10内で加熱によって気化する場合に比べて、気化容器10内のガス圧をプラズマ生成に好ましいものに調整しやすくなる。但し、加熱器12による加熱を併用しても良い。

【0044】上記図1および図2に示した構成では、気化原料配管22、処理室26およびガス導入管16は、気化容器10と電気的に導通して同電位であるた

10

20

30

40

50



め、電気回路的には装置全体におよぶ大きなループが形成される。このため、プラズマ生成電源72aからノズル14とアース間に高周波電力を供給した場合、全く予期しない場所でプラズマが生成される可能性がある。またその場合は、気化装置8内で生成するプラズマ76aへの高周波電力の投入効率が低下する。これを避けるためには、例えば図4に示す例のように、気化原料配管22およびガス導入管16の途中（好ましくは気化容器10に近い所）にも中空の絶縁物78および80をそれぞれ設ける等して、気化容器10に接続される全ての配管や支持物と気化容器10との間の電気絶縁を保つと共に、気化容器10自身を確実にアースするのが好ましい。

【0045】上記高周波電源から成るプラズマ生成電源72aおよび整合回路74の代わりに、例えば図5に示す例のように、電極手段としてのノズル14と気化容器10との間にパルス電圧を供給するプラズマ生成電源72bを用いても良い。このプラズマ生成電源72bは、この例では、直流電圧を出力する直流電源82と、それからの直流電圧を断続して（スイッチングして）出力するスイッチング手段84とを備えている。直流電源82の出力電圧の大きさは例えば500V～10kV程度、スイッチング手段84によるスイッチングは、オン時のパルス幅を例えば1μs～1ms程度、デューティ比を例えば0.1～10%程度とする。気化容器10内のガス圧はバッシュンの法則にほぼ基づいて決定すれば良い。

【0046】この図5の例の場合は、ノズル14と気化容器10との間の高圧パルス放電によって、気化容器10内にプラズマ76を生成することができる。その場合、印加パルス電圧の極性は、即ち直流電源82の極性は、ノズル14と気化容器10との内で主にクリーニングしたい方を負極にするのが好ましく（図示例ではノズル14側を負極にしている）、そのようにすれば、プラズマ76中の正イオンが当該負極にした側に主として引き込まれてスパッタ作用等が大きくなるので、そちら側の残渣を重点的に除去することができる。

【0047】なお、気化容器10内で直流アーク放電を発生させてプラズマ76を生成するという考えもあるけれども、直流アーク放電によるノズル14や気化容器10の損傷が大きいため、上記のようにパルス放電を用いる方が好ましい。

【0048】上記と同様の考えから、高周波電源であるプラズマ生成電源72aを用いる場合は、例えば図6に示す例のように、ノズル14と気化容器10の内の一方に、より具体的には主としてクリーニングしたい方に（図示例では気化容器10に）、負の直流バイアス電圧を印加する直流バイアス電源86を設けても良い。そのようにすれば、負のバイアス電圧によってプラズマ76中の正イオンが引き寄せられるので、負バイアス電圧を

印加した方の残渣を重点的に除去することができる。この直流バイアス電源86は、図6に示す例のように気化容器10とアースとの間に直列に挿入しても良いし、プラズマ生成電源72aのラインに直列に挿入しても良い。この直流バイアス電源86の向きは、上記説明から分かるように、図示とは反対にしても良い。

【0049】図7に示す例のように、気化容器10内に、プラズマ生成電源72bまたは72aによって作られる電界Eと直交する磁界Bを形成する磁界形成手段を設けても良い。この図7の例では、磁界形成手段として、気化容器10の外周部に円筒状の磁気コイル88を設けており、これによって気化容器10の軸方向に磁界Bを形成し、気化容器10の半径方向の電界Eと直交させるようにしている。この磁気コイル88の代わりに、永久磁石を用いても良い。プラズマ生成電源は、図示例のパルス電圧出力形の電源72bでも良いし、前述した高周波電力出力形の電源72aでも良い。後者の場合は、電界Eの向きが時間的に反転するという違いはあるけれども、電界Eと磁界Bとはやはり直交する。

【0050】この例のように電界Eと磁界Bとを気化容器10内で直交させれば、いわゆる同軸型マグネトロン放電によって、気化容器10内にプラズマをより効率良く閉じ込めることが可能になるので、気化容器10内の残渣の除去速度をより高めることが可能になる。

【0051】気化容器部分の構造は、前述したいわゆるノズル形以外のもの、例えば図9に示すような円板積み重ね形のものでも良い。これは、米国特許第5361800号に記載された気化器に基づいている。即ち、気化容器10内に前述した液体原料配管6につながる原料導入管106を挿入し、この原料導入管106の先端部付近の壁面に幾つかの孔108を設け、この孔108の周囲に金属製の複数枚の円板110を間隙をあけて積み重ね、この間隙から液体原料4を押し出して周囲に湧出させる構造をしている。気化容器10内には加熱器12が埋め込まれており、気化容器10および原料導入管106等を通して各円板110を加熱する。円板110の中心部付近から押し出された液体原料4は、加熱された円板110の周辺部で加熱により気化される。気化した液体原料20は、気化容器10の他端に接続された気化原料配管22を経由して導出される。

【0052】更にこの例では、原料導入管106およびそれに電気的につながる複数枚の円板110が電極手段になるので、それらを絶縁物112等によって気化容器10およびそれに電気的につながるものから電気的に絶縁している。この原料導入管106および円板110と気化容器10との間に、前述したプラズマ生成電源72aまたは72bによって高周波電力またはパルス電圧を供給することによって、内部で気化した液体原料等を用いて、気化容器10内にプラズマを生成することができ、それによって当該気化容器10内の残渣を効果的に

除去することができる。

【0053】また、この図9の例の場合、気化容器10内のクリーニング時に前述した不活性ガス18を併用する場合は、当該気化容器10に、前述したガス供給手段19を構成するガス導入管16を接続して気化容器10内に不活性ガス18を導入するようにしても良い。

【0054】次に、気化容器10内の残渣の除去と同時に、処理室26内の残渣の除去を行う構成および方法を図8に示す。

【0055】この場合は、弁62を閉、弁24および38を開として、真空排気装置40によって処理室26内を真空排気しながら、気化容器10からのクリーニング後の排ガス21を処理室26内に引き込む。更に、この排ガス21を用いて、処理室26内でプラズマ104を生成し、このプラズマ104によって処理室26内の残渣、より具体的には処理室26の内壁、ガス拡散板32およびホルダ36に固着した残渣の除去を、気化容器10内のクリーニングと同時に行う。

【0056】即ち、気化容器10からのクリーニング後の排ガス21には、気化容器10内のクリーニングに使用した残りのガス成分、具体的には、前述したように、気化したクリーニング液54および不活性ガス18の少なくとも一方の成分が含まれている。従って、このようなガス成分のプラズマ104を処理室26内に生成することによって、気化容器10内の前記クリーニングと同様に、当該プラズマ104によるエッチング作用および/またはスパッタ作用によって、処理室26内の残渣を短時間で効果的に除去することができる。このようにして、気化容器10内の残渣の除去と同時に、処理室26内の残渣の除去を行うことによって、当該CVD装置のクリーニング時間を大幅に短縮することが可能になる。

【0057】処理室26内でプラズマ104を生成するために、図8の例では、ホルダ36とその支柱92との間を絶縁物90で電気的に絶縁し、このホルダ36とアース間に整合回路96を介して、プラズマ生成電源として、高周波電源94を接続している。処理室26およびそれに電気的につながるガス拡散板32は接地している。このような構成によって、ホルダ36と処理室26およびガス拡散板32との間に高周波放電が生じてプラズマ104が生成される。

【0058】クリーニング液成分および残渣成分を捕獲・吸着する前述したトラップ器64は、この例では弁38と真空排気装置40との間に設けており、処理室26内を上記のようにしてクリーニングした後の排ガスは、このトラップ器64を介して無害化して真空排気装置40によって外部に排出される。

【0059】高周波電源94からの高周波電力の供給の仕方は、図8に示した例以外のものでも良い。例えば、ガス拡散板32を処理室26から電気的に絶縁しておき、このガス拡散板32に上記整合回路96を介して高

周波電源94を接続して当該高周波電源94からの電力を供給するようにしても良い。この場合、処理室26は接地しておく。ホルダ36は接地しておくのが好ましいけれども、アースから浮かしておいても良い。この場合も、上記と同様に、ガス拡散板32と処理室26との間の高周波放電によって処理室26内にプラズマ104が生成され、それによって処理室26内の残渣を除去することができる。

【0060】また、図6の例と同様に、主としてクリーニングしたい方に負の直流バイアス電圧を印加する直流バイアス電源を更に設けても良く、そのようにすれば、負バイアス電圧を印加した方の残渣を重点的に除去することが可能になる。

【0061】また、高周波電源94および整合回路96の代わりに、図5の例と同様に、パルス電圧を出力するプラズマ生成電源を用いてプラズマ104を生成しても良い。

【0062】なお、上記のようにして気化容器10内と処理室26内とのクリーニングを同時に行う場合、気化容器10内のガス圧をそこでの放電（プラズマ生成）に適したガス圧に維持する場合、処理室26は真空排気装置40に近く、かつ気化原料配管22等でガスのコンダクタンスが低下するので、気化容器10内よりも処理室26内の方がガス圧が当然に低くなる。このため、処理室26内のガス圧がそこでの放電（プラズマ生成）に適さないほどに低くなる場合が考えられる。その場合は、処理室26内で排ガス21を用いてプラズマを生成する際に、当該処理室26内に更に、前述したようなクリーニング液の気化したものおよび前述したような不活性ガス（即ち窒素ガスまたは希ガス）の少なくとも一方を導入しても良く、そのようにすれば、気化容器10内のガス圧だけでなく、処理室26内のガス圧をプラズマ生成に適したガス圧に容易に維持することができる。これを実現するためには、例えば図8に示す例のように、クリーニング液供給装置50aの弁58と前述したガス導入管28との間を、配管98、弁100、101および流量調節器102を介して接続すれば良い。そのようにすれば、クリーニング液供給装置50aで気化した前記クリーニング液54および前記不活性ガス60の少なくとも一方を処理室26内に導入することができる。

【0063】あるいは、気化容器10内で比較的高ガス圧条件でも放電を維持することができる場合は、弁38を開口率調整弁とすることによって、その開口率を調整して処理室26内を放電に適するガス圧に維持するようにしても良い。

【0064】

【発明の効果】この発明は、上記のとおり構成されているので、次のような効果を奏する。

【0065】請求項1記載の発明によれば、気化容器内に、気化したクリーニング液を用いたプラズマを生成す

ことができ、このプラズマ生成によって、クリーニング液成分の活性種が生成されるので、この活性種によるエッチング作用およびスパッタ作用によって、気化容器内に固着した残渣を短時間で効果的に除去することができる。

【0066】請求項2記載の発明によれば、気化容器内に、不活性ガスをを用いたプラズマを生成することができるので、このプラズマ中のイオンによるスパッタ作用によって、気化容器内に固着した残渣を短時間で効果的に除去することができる。

【0067】請求項3記載の発明によれば、気化容器内に、気化したクリーニング液および不活性ガスをを用いたプラズマを生成することができるので、クリーニング液の活性種によるエッチング作用およびスパッタ作用、更には不活性ガスのイオンによるスパッタ作用の相乗効果によって、気化容器内に固着した残渣をより短時間でより効果的に除去することができる。

【0068】請求項4記載の発明によれば、気化容器内にクリーニング液を気化した状態で供給することができるので、液体のクリーニング液を気化容器内で加熱によ

って気化する場合に比べて、気化容器内のガス圧をプラズマ生成に好ましいものに調整しやすくなる。

【0069】請求項5記載の発明によれば、気化容器および電極手段の内の一方に負の直流バイアス電圧を印加することができ、この負バイアス電圧を印加した側のスパッタ作用等が大きくなるので、この負バイアス電圧を印加した側の残渣を重点的に除去することが可能になる。

【0070】請求項6記載の発明によれば、同軸型マグネトロン放電によって、気化容器内にプラズマをより効率的に閉じ込めることが可能になるので、気化容器内の残渣の除去速度をより高めることが可能になる。

【0071】請求項7記載の発明によれば、気化容器内に固着した残渣の除去と同時に、処理室内に固着した残渣をプラズマを用いて短時間で効果的に除去することができるので、CVD装置のクリーニング時間を大幅に短縮することが可能になる。

【0072】請求項8記載の発明によれば、気化容器内

だけでなく、処理室内のガス圧をプラズマ生成に適したものに容易に維持することが可能になるので、気化容器内および処理室内の両方の残渣をより効果的に除去することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明に係る気化装置を備えるCVD装置の一例を示す図である。

【図2】図1中の気化装置周りの一例を示す図である。

【図3】クリーニング液を気化した状態で供給するクリーニング液供給装置の一例を示す図である。

【図4】気化装置の他の例を示す図である。

【図5】気化装置の他の例を部分的に示す図である。

【図6】気化装置の他の例を部分的に示す図である。

【図7】気化装置の他の例を示す図である。

【図8】この発明に係る気化装置を備えるCVD装置の他の例を示す図である。

【図9】気化容器部分の構造の他の例を示す図である。

【図10】従来の気化装置を備えるCVD装置の一例を示す概略図である。

【符号の説明】

2 液体原料供給装置

4 液体原料

8a 気化装置

10 気化容器

12 加熱器

14 ノズル

18 不活性ガス

19 ガス供給手段

21 排ガス

26 処理室

34 基板

50、50a クリーニング液供給装置

54 クリーニング液

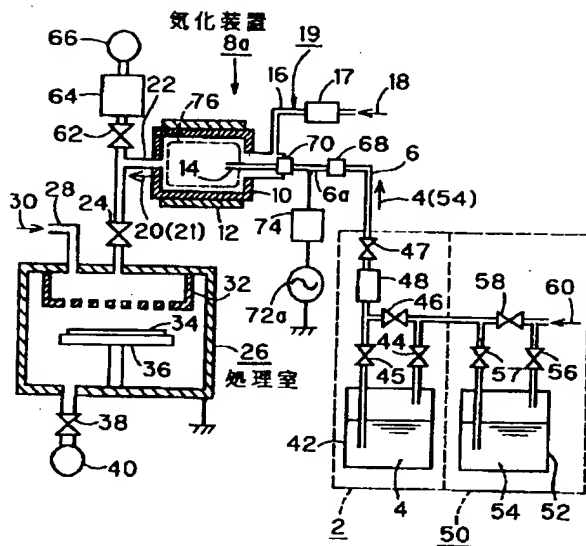
60 不活性ガス

72a、72b プラズマ生成電源

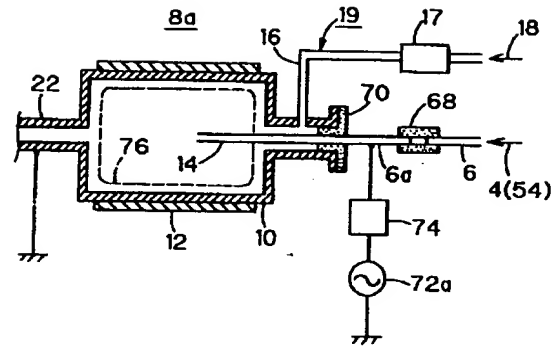
88 磁気コイル

94 高周波電源

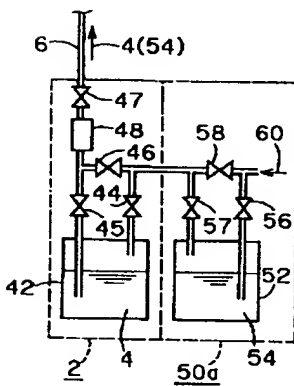
【図1】



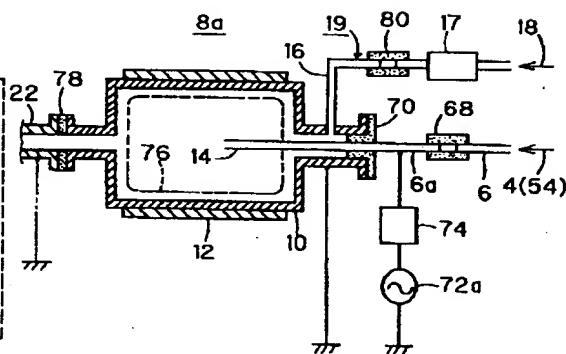
【図2】



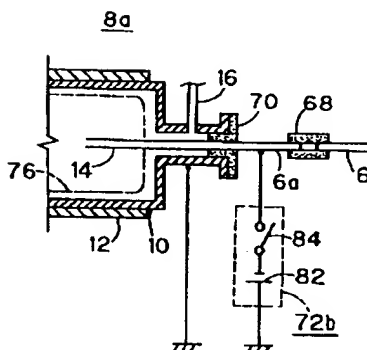
【図3】



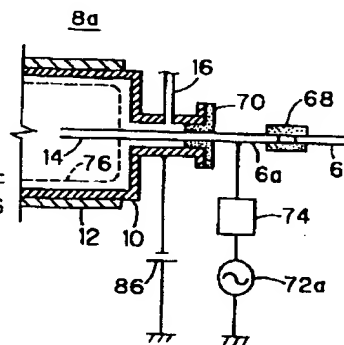
【図4】



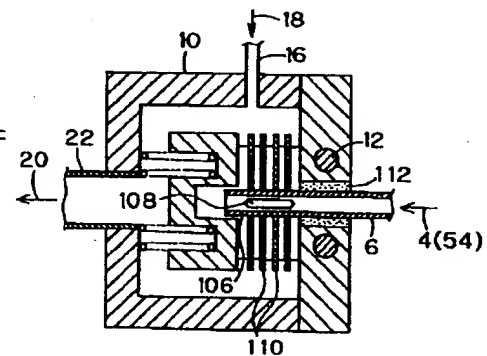
【図5】



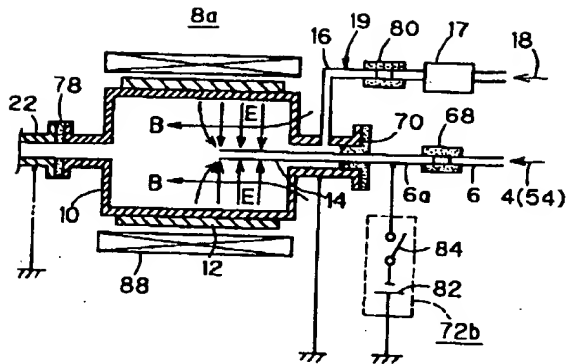
【図6】



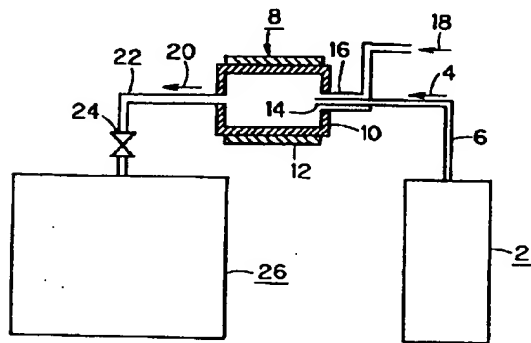
【図9】



【図7】



【図10】



【図8】

